

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye



XLII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók

Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2019. október 28-30.

Szerkesztették

Ádám Anna Adél,
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter
SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-615-6018-01-4

ALUMÍNIUMBAN GAZDAG RÉTEGES KETTŐS ÉS HÁRMAS HIDROXIDOK ELŐÁLLÍTÁSA, SZERKEZETÜK JELLEMZÉSE

Papp Ádám^{a,b}, Ádám Anna Adél^{a,b}, Szabados Márton^{a,b}, Sipos Pál^{a,c}, Pálinkó István^{a,b}

^aSZTE, TTIK, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, H-6720, Szeged, Dóm tér 8

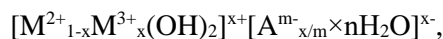
^bSZTE, TTIK, Szerves Kémiai Tanszék, H-6720, Szeged, Dóm tér 8

^cSZTE, TTIK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, H-6720, Szeged, Dóm tér 7

Bevezetés

Napjainkban számos kutatás szentel kiemelt figyelmet a réteges kettős hidroxidoknak (továbbiakban – az angol *layered double hydroxide* kifejezésből – LDH-k). Ennek oka az egyszerű és gazdaságos szintézismódszereikben, valamint különleges szerkezeti tulajdonságaikban rejlik. Az LDH-k szerkezeti vázát pozitív töltéssel rendelkező brucithoz ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, amelyben a Mg^{2+} -ionok oktaéderesen koordináltak) hasonló rétegek adják, melyekben a kétszeresen töltött pozitív ionokat, helyenként háromszorosan töltöttek helyettesítik. A pozitív töltés kompenzálása a rétegek között interkalált negatív töltésű anionokkal történik, amelyek mellett víz-, vagy egyéb semleges molekulák is találhatóak. Szerkezeti sajátosságainak köszönhetően alkalmazhatók többek között ioncserélőként [1], izomerek elválasztására [2], gyógyszer-molekulák transzportjára [3], katalizátorkompozitok prekursoraként [4], stb.

A réteges kettős hidroxidok általános képlete a következőképp írható fel:



ahol a M^{2+} és M^{3+} a két- és háromértékű fémionok, az A^{m-} pedig a rácsközi térben elhelyezkedő m töltéssel rendelkező anion ($1 > x > 0$). A brucitszerű rétegben megtalálható két- és háromértékű fémionok miatt az LDH-k alapvetően pozitív töltésűek. Ennek nagyságát a rácspannban lévő háromértékű fémionok aránya határozza meg: $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$. A rácspannban előforduló fémionok legtöbbször a harmadik és negyedik periódusból származó elemek (pl.: $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$). A rétegek közötti távolságot a két réteg között lévő tér magasságának és az egyik réteg vastagságának összegéből kaphatjuk meg, mely LDH-k esetén 0,6–1 nm. A rétegtávolságra befolyással vannak a rácsközi térben található, az LDH-szerkezet integráns részét képező ionok és molekulák.

Fogg és társai [5] alumíniumban gazdag, $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \times 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) LDH-kat kíséreltek meg létrehozni. Kiindulási anyagnak gibbsitet ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) használtak, mely felületének őrléssel történő aktiválását követően a megfelelő fém-kloriddal 1:11 molarányú keveréket készítettek, majd egy autokláv segítségével hidrotermális eljárás alkalmazásával kísérelték meg az LDH-k előállítását. Kobalt és nikkal esetén a módszer sikeresnek bizonyult, valamint anioncserélő reakciók során, már szobahőmérsékleten, mind szerves, mind szervetlen ionokat képesek voltak a rétegek közi térbe vinni. Továbbá a két fém sójának kloridról nitrátra való cserélésével is sikerült LDH-t készíteniük a

következő összetétellel: $[MAl_4(OH)_{12}](NO_3)_2 \times 1,5H_2O$ ($M = Co, Ni$). Réz és cink esetében az eljárás eredménytelennek bizonyult.

Williams és társai [6] a réteges kettős hidroxidok előállítását követően megkíséreltek olyan LDH-kat előállítani, melyek három fémiont tartalmaznak ($M^{II}-M^{II'}-Al$). Az ilyen összetételű réteges hidroxidokat a továbbiakban (az angol *layered triple hydroxide* kifejezésből) LTH-ként említjük. Williamsék nikkel(II)-, kobalt(II)-, réz(II)- valamint cink(II)-ionok sóinak keverékéből és aktivált felületű $Al(OH)_3$ -ból kiindulva készítették az LTH-kat. A réz(II)-ionok kivételével minden esetben sikerült fázistiszta NiCoAl-, NiZnAl-, CoZnAl-LTH-kat létrehozni. Azt azonban megfigyelték, hogy az ionok beépülése a brucitszerű rétegekbe szelektíven történik, ugyanis a kapott LTH-kban a fémionok aránya eltérő volt a bemérési koncentrációk arányaitól. Ennek ismeretében képesek voltak felállítani egy, a fémionok réteges hidroxidokba való beépülési affinitását reprezentáló liotróp sort: $Li(I) > Ni(II) \gg Co(II) \sim Zn(II)$. A Cu(II)-ionoknak azonban nem tudták megmondani a sorban elfoglalt helyüket, mert beépítésük sikertelen volt fázistiszta formában.

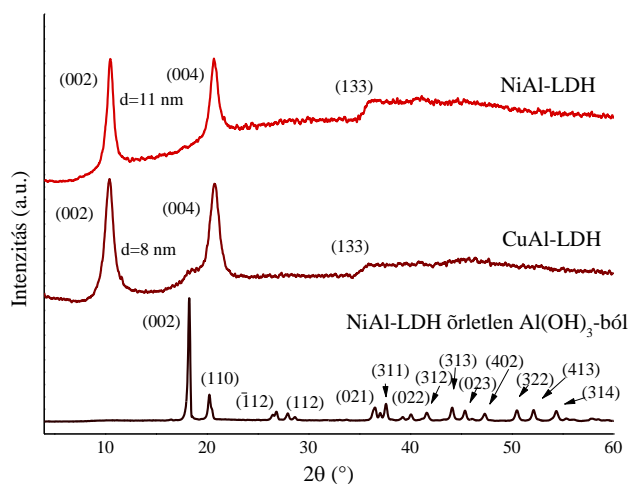
Kutatásaink elsődleges céljával az alumíniumban gazdag, Ni(II)- és Cu(II)-ionokat tartalmazó réteges hármass hidroxidok fázistiszta előállítását, azok pontos, rétegekbe történő beépülési arányainak meghatározását tűztük ki. Terveztük az eddig ismert liotróp sor Cu(II)-ionokkal való kiegészítését is. Az ionok beépülési affinitásának kvantitatív meghatározása érdekében a Co(II)- és Zn(II)-ionokat tartalmazó rendszerek szintézisét és vizsgálatát is szükségesnek véltük.

Kísérleti rész

Munkánk során nem a hagyományos értelemben vett réteges hidroxidokat állítottunk elő, hanem alumíniumban gazdag réteges kettős és hármass hidroxidokat készítettünk, melyek a szakirodalomban még kevésbé kutattak. Ezeket a réteges szerkezetű anyagokat mechanokémiai úton gibbsit interkalációs technikával állítottuk elő, vagyis a réteges szerkezetű $Al(OH)_3$ hibahelyeibe építettük be a kétértékű fémionokat. Ehhez őrlt, és így aktivált felületű $Al(OH)_3$ -ot használtunk, melyet minden esetben 12 Hz, 6 óra őrlési paraméterek mellett egy Retsch MM 400 típusú rázómalom segítségével állítottunk elő. Az előkezelés hatására az $Al(OH)_3$ -ban található rácsbéli hibahelyek hozzáférhetőbbé válnak, továbbá csökken a rácsenergia, amely segíti a szintézis sikerességét. Az őrlt alumínium-hidroxidhoz 5 mL desztillált vizet, majd a beépíteni kívánt fémnitrát sójából annyit adtunk, hogy a kapott elegyben az $Al(III):Ni(II)$ vagy $Al(III):Cu(II)$ molarány 1:1 legyen. Abban az esetben, amikor a Ni(II)- és Cu(II)-ionokat egyszerre kívántuk beépíteni az $Al(OH)_3$ szerkezetébe, a fémionok arányát változtattuk a Cu(II) mennyiségének növelésével, valamint a Ni(II) mennyiségének csökkentésével. A teljes reakció állandó kevertetés mellett, 85°C-on, három nap alatt ment végbe. Ezt követően az oldatot szűrtük, desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk. A szintézisek sikerességét röntgendiffraktometria (XRD), összetételét pedig pásztázó elektronmikroszkóphoz csatol energiadisperzív röntgenanalizátor (SEM-EDX) segítségével vizsgáltuk.

Eredmények és értékelésük

Kezdetben kísérletet tettünk LDH-k készítésére öröletlen alumínium-hidroxidból is, ám ebben az esetben sikertelen volt a réteges szerkezetű anyagok szintézise, csupán az $\text{Al}(\text{OH})_3$ reflexiói (JCPDS#70-2038) jelentek meg az diffraktogramokon. A mechanokémiai előkezelés segítségével már sikeresen előállítottunk NiAl- és CuAl-LDH-kat 1:1 kiindulási mól aránnyal (1. ábra, felső két diffraktogram).

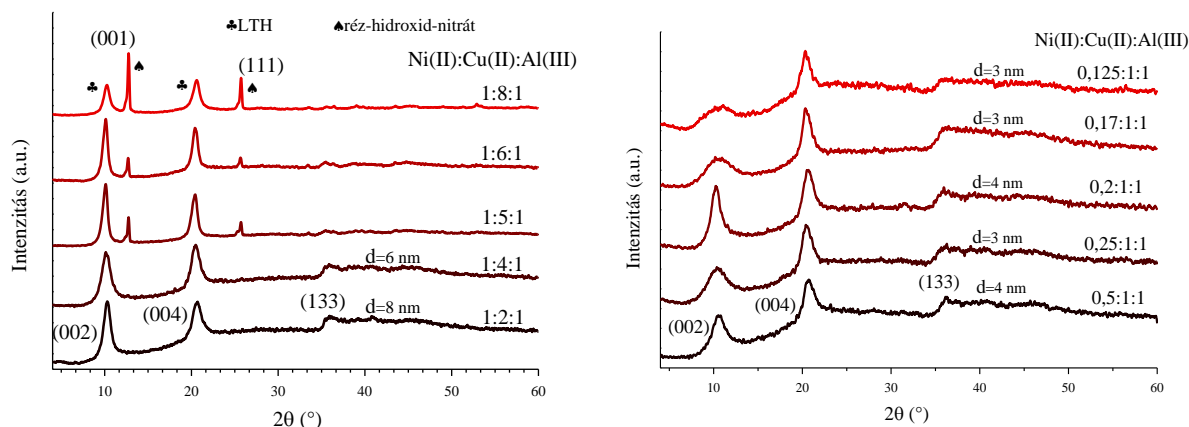


1. ábra. Alumíniumban gazdag NiAl- és CuAl-LDH-k röntgendiffraktogramjai örölt $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ból (a felső két diffraktogram) és öröletlenből (alsó diffraktogram)

A következő cél három fém együttes alkalmazásával, fázistiszta NiCuAl-LTH előállítása volt, melyet Williams és társai korábban már megkíséreltek [6], de nem jártak sikerrel. A Cu(II)-ionok beépítése esetén, réz-hidroxid-nitrát jelent meg melléktermékként (JCPDS#75-1779), így nem tudtak fázistiszta három fémet tartalmazó réteges hidroxidot létrehozni. A kísérletek során először a Ni(II)- és Al(III)-ionok kiindulási mólarányát állandó értéken (1:1) tartva a Cu(II)-ionok mennyiségét kezdtük növelni $\text{Ni(II):Cu(II):Al(III)} = 1:2:1$; $1:4:1$; $1:5:1$; $1:6:1$ és $1:8:1$ arányban. Azonban a diffraktogramokon látható, hogy van egy koncentrációhatár, amely felett ($>1:4:1$) már nem keletkezik fázistiszta NiCuAl-LTH, megjelenik a réz-hidroxid-nitrát szennyeződés (2. bal oldali ábra).

Következőekben a Cu(II)- és Al(III)-ionok mennyiségét tartottuk 1:1 mólarányon, és a Ni(II)-ionok mennyiségét kezdtük csökkenteni ($\text{Ni(II):Cu(II):Al(III)} = 0,5:1:1$; $0,25:1:1$; $0,2:1:1$; $0,17:1:1$; $0,125:1:1$) (2. jobb oldali ábra). Ez a módszer minden mólarány mellett sikeres szintézishez vezetett, szennyeződést nem tartalmazó terméket eredményezett, így sikerült fázistiszta NiCuAl-LTH-kat előállítanunk változatos mólaránnyal és közel azonos részecskemérettel. Ezen felül a Ni(II)-ionok bemérési mennyiségének ötödére csökkentése a Ni(II):Cu(II) 1:1 beépülési arányát eredményezte a kapott LTH-ban. Mivel ilyen réteges szerkezetű anyagokat korábban nem állítottak elő az irodalomban, a reflexiók azonosítását (Miller-indexelését) a Britto és társa [7] által előállított CoAlNO_3 -LDH

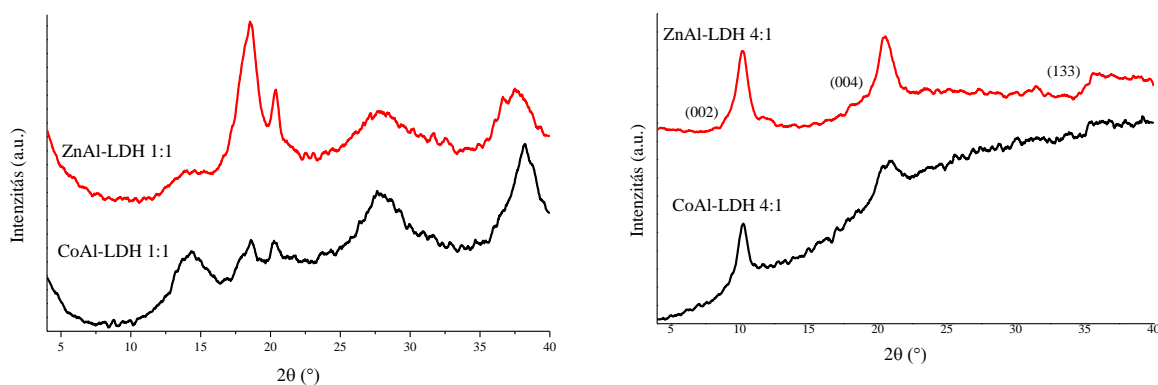
diffraktogramja alapján végeztük el a kettős és hármas hidroxidok esetén is. A jellemző reflexiók $10,5^\circ$, $20,8^\circ$ és 40° 2θ értéknél jelennek meg, az (133)-as Miller-indexszel ellátott reflexiók az alapvonal-emelkedés miatt láthatók kevésbé. A hordozók átlagos krisztallitméretét a (002) reflexiókból számoltuk ki a Scherrer-egyenlet segítségével.



2. ábra. Alumíniumban gazdag NiCuAl-LTH-k röntgendiffraktogramjai a Cu(II)-ionok hányadának növelésével (bal oldal) és a Ni(II)-ionok hányadának csökkentésével (jobb oldal)

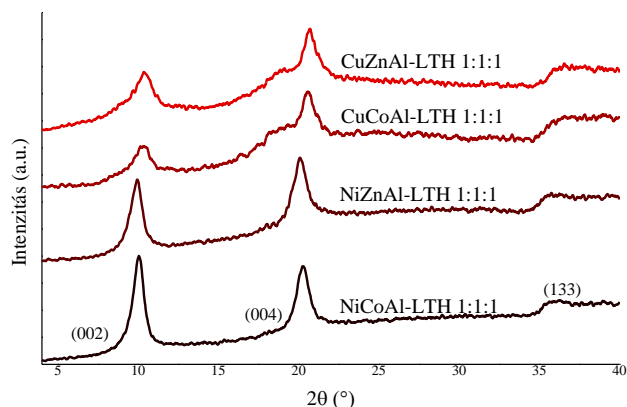
A NiCuAl-LTH sikeres fázistiszta szintézise, valamint a Ni(II):Cu(II) 1:1-es beépülési arány elérésének köszönhetően el tudtuk helyezni a szakirodalomban korábban felállított liotróp sorban a Cu(II)-ionokat, valamint további mérések segítségével, a Co(II)- és Zn(II)-ionok LTH-kba való beépítésével a teljes liotróp sorra számszerűen is meg tudtuk adni az ionok beépülési affinitásának mértékét. Ez egy igen fontos információ lehet a jövőre nézve, hiszen így meg tudjuk mondani, hogy mekkora az a kiindulási sókoncentráció, amelyet alkalmazva sikeresen elő tudjuk állítani a kívánt réteges szerkezetű anyagot.

Először a CoAl- és ZnAl-LDH-k előállításával foglalkoztunk, kezdetben 1:1 kiindulási molarányt alkalmaztunk (3 bal oldali ábra), de ez nem vezetett sikeres szintézishez, így egy magasabb 4:1-es kétértékű fémfelesleggel próbálkoztunk (3 jobb oldali ábra), amely már megfelelőnek bizonyult.



3. ábra. Al(III) és Zn(II):Al(III) 1:1 (bal oldali ábra) és 1:4 (jobb oldali ábra) kezdeti mól arányból előállított CoAl- és ZnAl-LDH-k röntgen diffraktogramjai

Ezután CuZnAl-, CuCoAl-, NiZnAl- és NiCoAl-LTH-kat hoztunk létre, a korábbi szintézismódszerekkel, 1:1:1 kiindulási mól arányt alkalmazva (4. ábra). Minden esetben az LTH-kra jellemző reflexiók jelentek meg, melléktermék nem keletkezett, így a szintézisek ebben az esetben is sikeresnek mondhatók.



4. ábra. Alumíniumban gazdag CuZnAl-, CuCoAl-, NiZnAl- és NiCoAl-LTH-k röntgen diffraktogramjai

Az előállított kompozitok összetételének SEM-EDX-el történő vizsgálata igazolta feltételezéseinket a beépülési affinitásokat illetően, a Ni(II) a Co(II)-nál tizennyolcszor, a Zn(II)-nél tizennégyszer, míg a Cu(II) tízszer és kilencszer nagyobb beépülést mutatott. Az eredmények alapján az általunk kiegészített liotróp sor a következő lett: (Li(I)>>)Ni(II)>Cu(II)>>Co(II)~Zn(II). Az összetétel alapján az is meghatározható, hogy a Ni(II)- ionok 4-5-ször nagyobb mennyiségben épülnek be a rétegek közé a Cu(II)-ionokhoz képest, míg a Co(II)-ionok beépülési affinitása kicsivel nagyobb a Zn(II)-ionokhoz képest.

Az LTH-k esetén a SEM-EDX eredmények jobb átláthatósága érdekében a kezdeti összetételt és a beépült ionok arányát az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat. A Ni(II)- és/vagy Cu(II)-tartalmú alumíniumban gazdag LTH-k kétértékű kationkomponenseinek bemért és beépült aránya

Kompozit	Bemért molarány	Beépült molarány
NiCuAl	0,125:1	1:2
	0,17:1	1:1,3
	0,2:1	1:1
	0,25:1	1,3:1
	0,5:1	4:1
	1:1	4:1
	1:2	4:1
	1:4	1,5:1
NiCoAl	1:1	18:1
NiZnAl	1:1	14:1
CuCoAl	1:1	10:1
CuZnAl	1:1	9:1

Számításaink tesztelése céljából megkíséreltünk egy négy fém (M^{II}-M^{II'}-M^{II''}-Al), alumíniumban gazdag réteges hidroxidot is szintetizálni a korábban meghatározott bemérési és végső molarányok ismeretében. A NiCuZnAl és NiCuCoAl réteges szerkezetű kompozitok előállítása is sikeres volt, a fémionok beépülésének aránya is korrelál a háromfémű rendszereknél számoltakkal, vagyis Ni(II)>Cu(II)>Co(II)~Zn(II) = 45>10>1.

Összefoglalás

A közleményhez vezető kísérleti munkánk során fémionok nitrátsójából kiindulva, valamint aktivált felületű Al(OH)₃ segítségével sikeresen szintetizáltunk Ni(II)- és Cu(II)-ionokat tartalmazó fázistiszta, alumíniumban gazdag réteges kettős (LDH) és hármas hidroxidokat (LTH). Ni(II):Cu(II):Al(III)= 0,25:1:1 bemérési molarány esetén a keletkezett LTH-ban a Ni(II):Cu(II) aránya 1:1 volt.

Williams és társai [6] által korábban felállított liotróp sorba el tudtuk helyezni a Cu(II)-iont, valamint képesek voltunk számokban kifejezni a fémionok egymáshoz viszonyított beépülési affinitásait.

Sikeresen szintetizáltunk továbbá olyan réteges hidroxidot is, melyben az alumínium mellett további három fémion (Ni²⁺, Cu²⁺ és Zn²⁺, illetve Ni²⁺, Cu²⁺ és Co²⁺) található a rétegekben.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today*, **1991** (11) 173–301
- [2] G. R. Williams, T. G. Dunbar, A. J. Beer, A. M. Fogg, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry*, **2006** (16) 1231–1237
- [3] J.-M. Oh, S.-J. Choi, G.-E. Lee, S.-H. Han, J.-H. Choy, *Advanced Functional Materials*, **2009** (19) 1617–1624
- [4] W. Reichle, *Solid State Ionics*, **1986** (22) 135–141
- [5] J. R. Rees, C. S. Burden, A. M. Fogg, *Journal of Solid State Chemistry*, **2015** (224) 36–39
- [6] G. R. Williams, S. J. Moorhouse, T. J. Prior, A. M. Fogg, N. H. Rees, D. O'Hare, *Dalton Transactions*, **2011** (40) 6012–6022
- [7] S. Britto, P. V. Kamath, *Inorganic Chemistry*, **2010** (49) 11370–11377